

# Über die Veresterung der Nitrozimtsäuren durch alkoholische Salzsäure

von

**Anton Kailan.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1907.)

Sudborough und Lloyd<sup>1</sup> haben in der gleichen Weise wie mit der Zimtsäure auch mit den Nitrozimtsäuren vergleichende Versuche über ihre Veresterungsgeschwindigkeit unter dem Einflusse von methylalkoholischem Chlorwasserstoff angestellt. Ihre Versuche schienen darauf hinzudeuten, daß die *o*-Nitrozimtsäure beträchtlich langsamer als die *m*- und *p*-Säure verestert, die letzteren beiden Säuren aber ungefähr gleich schnell und etwas langsamer als die Zimtsäure selbst.

So fanden sie, daß nach einstündigem Kochen von fünfprozentigen Lösungen dieser Säuren in dreiprozentiger methylalkoholischer Salzsäure von der Ortho-Nitrozimtsäure 59·22, beziehungsweise 59·58%, von der Meta-Nitrozimtsäure 97·48, beziehungsweise 97·02%, von der *p*-Nitrozimtsäure 97·40, beziehungsweise 97·30%, von der Zimtsäure selbst aber 99·12, beziehungsweise 99·54% verestert waren.

Dies Resultat konnte, wenigstens in Bezug auf äthylalkoholischen Chlorwasserstoff und eine Temperatur von 25°, nicht bestätigt werden: Die Nitrozimtsäuren verestern ungefähr  $1\frac{1}{2}$  bis 2 mal rascher als die Zimtsäure und unter ihnen kommt der *m*-Nitrozimtsäure jedenfalls die kleinste Konstante zu. Die Reihenfolge der *o*- und *p*-Säure ist infolge der durch die Schwerlöslichkeit namentlich der letzteren Säure bedingten Unsicherheit der Messungen zweifelhaft.

---

<sup>1</sup> Journal of the Chemical Society, Transactions LXXIII, 81 (1898).

Die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei meinen früheren Messungen. Ergänzend möchte ich noch bemerken, daß bei allen meinen Versuchen, ausgenommen jene mit der Benzoesäure, die Pipetten mit Alkohol geeicht wurden. Ich fand dabei im Durchschnitt ein um zirka  $1\%_{00}$  kleineres Volum als beim Eichen mit Wasser.

### Ortho-Nitrozimtsäure.

0.3748 g der von Kahlbaum bezogenen Substanz verbrauchten  $14.40 \text{ cm}^3$  einer 0.1348normalen Barytlaug (berechnet  $14.40$ ). Der Schmelzpunkt wurde übereinstimmend mit den Angaben in der Literatur<sup>1</sup> bei  $240^\circ$  gefunden.

Wegen der sehr geringen Löslichkeit dieser Säure in Alkohol konnte hier die Veresterungsgeschwindigkeit nicht mit größerer Genauigkeit ermittelt werden.

Ich fand die Löslichkeit in Alkohol von 99.97 Gewichtsprozenten bei  $25^\circ$  zu 0.0107 Molen ( $= 2.07 \text{ g}$ ) im Liter.

Bei den nachstehend angeführten Versuchsreihen wurden, wo nichts anderes bemerkt ist, je  $10 \text{ cm}^3$  Mischung titriert. Die nötigen Korrekturen wegen der Chloräthylbildung bei den Kontrollbestimmungen nach relativ langer Zeit sind bereits eingerechnet.

Tabelle I.

Nr. 1.

$$c = 0.6346; A = 0.0075; C = 50.76; a = 0.60;$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78531.$$

$$w_o = 0.013; w_m = 0.016.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.2	0.43	—	—
1.79	0.24	0.22	0.35
3.81	0.07	0.25	0.39
3.93	0.02	0.38	0.59
16.55	-0.01	—	—

Mittelwerte... 0.25      0.39

<sup>1</sup> Tiemann-Oppermann geben  $237^\circ$  an (Berichte d. D. chem. Gesellsch., 13, 2060); Baeyer  $240^\circ$  (Berichte d. D. chem. Gesellsch., 13, 2257).

## Nr. 2.

$$c = 0.3186; A = 0.0091; C = 25.48; a = 0.73;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.015.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.14	0.66	—	—
3.39	0.27	0.128	0.40
3.47	0.26	0.129	0.41
3.94	0.22	0.132	0.42
16.80	-0.01	—	—
17.25 <sup>1</sup>	0.03	0.080	0.25
Mittelwerte...		0.125	0.39

## Nr. 3.

$$c = 0.1599; A = 0.0100; C = 12.78; a = 0.80;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.016.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.1	0.72	—	—
3.74	0.38	0.086	0.54
3.80	0.43	0.065	0.41
4.23	0.39	0.074	0.46
17.48	0.03	0.074	0.47
17.68	0.02	0.081	0.51
Mittelwerte...		0.075	0.47

<sup>1</sup> Cl-Bestimmung 25.56  $cm^3$  (berechnet 25.45). Die Konstanz des Cl-Titers hier und bei einigen anderen Versuchen sowie der Umstand, daß die  $a-x$  auch nach relativ langer Zeit nicht negativ werden, beweist, daß keine Anlagerung von Chlorwasserstoff an die Doppelbindung der *o*-Nitrozimtsäure unter den Versuchsbedingungen stattfindet.

## Nr. 4.

$$c = 0.1599; A = 0.0100; C = 12.78; a = 0.80;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.016.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$	$k^1$	$k/c^1$
0.06	0.72	—	—	—	—
2.10	0.52	0.089	0.56	0.069	0.43
2.16	0.50	0.094	0.59	0.075	0.47
16.40	0.07	0.064	0.40	0.062	0.39
16.50	0.07	0.064	0.40	0.062	0.39
25.30 <sup>2</sup>	0.05	0.048	0.30	0.046	0.29
Mittelwerte...	0.072	0.45	0.062	0.39	

## Nr. 5.

$$c = 0.3183; A = 0.0091; C = 25.46; a = 0.73;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.016.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.09	0.67	—	—
2.10	0.33	0.164	0.52
2.17	0.32	0.165	0.52
15.93	0.01	0.117	0.37
16.01	0.01	0.117	0.37
Mittelwerte...	0.162	0.51	

<sup>1</sup> Von  $t = 0.06$ ;  $a-x = 0.72$  ab gerechnet.

<sup>2</sup> Cl: 12.78 cm<sup>3</sup> (berechnet 12.77).

## Nr. 6.

$$c = 0.6338; A = 0.074; C = 50.70; a = 0.59;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.016.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.10	0.58	—	—
1.62	0.33	0.16	0.25
3.28	0.14	0.19	0.30
3.47	0.03	0.37	0.59
6.62	0.02	0.22	0.35
6.80	—	—	—
Mittelwerte...	0.20	0.32	

Nr. 7.<sup>1</sup>

$$c = 0.1609; A = 0.0094_5; C = 64.08; a = 3.77;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.016.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.18	3.70	—	—
3.18	2.28	0.069	0.42 <sub>7</sub>
5.26	1.78	0.062	0.38 <sub>5</sub>
6.65	1.46	0.062	0.38 <sub>5</sub>
Mittelwerte...	0.063	0.39 <sub>4</sub>	

---

<sup>1</sup> Je 50 cm<sup>3</sup> titriert.

## Nr. 8.

$$c = 0.3351; A = 0.0090; C = 26.79; a = 0.72;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.016.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.18	0.62	—	—
2.47	0.32	0.143	0.43
2.55	0.35	0.123	0.37
3.83	0.21	0.140	0.42
4.00	0.13	0.186	0.56
18.38	0.01	0.100	0.30
Mittelwerte...	0.139	0.41	

## Nr. 9.

$$c = 0.1665; A = 0.098; C = 13.31; a = 0.79;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.016.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.19	0.79	—	—
2.31	0.59	0.054	0.33
3.63	0.45	0.067	0.40
3.95	0.41	0.072	0.43
18.19	0.09	0.052	0.31
18.26	0.10	0.049	0.29
Mittelwerte...	0.059	0.35	

## Nr. 10.

$$c = 0.6654; A = 0.0071; C = 53.22; a = 0.58;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.016.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.40	0.67	—	—
2.13	0.10	0.36	0.54
2.38	0.08	0.36	0.54
3.19	0.05	0.33	0.50
Mittelwerte...		0.35	0.53

## Nr. 11.

$$c = 0.3255; A = 0.0095; C = 26.03; a = 0.76;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.016.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.07	0.70	—	—
1.39	0.45	0.16 <sub>5</sub>	0.51
2.07	0.32	0.18 <sub>2</sub>	0.56
2.42	0.29	0.17 <sub>3</sub>	0.53
4.31	0.15	0.16 <sub>4</sub>	0.50
24.5 <sup>1</sup>	-0.03	—	—
Mittelwerte...		0.17 <sub>1</sub>	0.53

---

<sup>1</sup> Cl-Bestimmung 25.96 cm<sup>3</sup> (berechnet 25.99).

## Nr. 12.

$$c = 0.1617; A = 0.0104; C = 12.94; a = 0.83;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.016.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.14	0.83	—	—
1.90	0.63	0.063	0.39
3.97	0.47	0.062	0.39
6.32	0.34	0.061	0.38
8.32	0.29	0.055	0.34
24.4 <sup>1</sup>	0.05	0.090	0.56
Mittelwerte...		0.061	0.38

## Nr. 13.

$$c = 0.6496; A = 0.0078; C = 51.95; a = 0.62;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.016.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
1.02	0.30	0.31	0.48
1.67	0.17	0.34	0.52
2.08	0.14	0.31	0.48
2.59	0.08	0.34	0.53
4.85 <sup>2</sup>	-0.06	—	—
Mittelwerte...		0.32	0.50

Ordnet man obige Versuchsreihen nach steigenden Salzsäurekonzentrationen, so erhält man:

<sup>1</sup> Cl-Bestimmung 12.89  $cm^3$  (berechnet 12.93  $cm^3$ ).

<sup>2</sup> Cl-Bestimmung 51.88  $cm^3$  (berechnet 51.95  $cm^3$ ).

Versuch Nr.	$c$	$k/c$	$10^3 \cdot w_m$
3	0·1599	0·47	16
4	0·1599	0·45	16
7	0·1609	0·39	16
12	0·1617	0·38	16
9	0·1665	0·35	16
5	0·3183	0·51	16
2	0·3186	0·39	15
11	0·3255	0·53	16
8	0·3351	0·41	16
6	0·6338	0·32	16
1	0·6346	0·39	16
13	0·6496	0·50	16
10	0·6654	0·53	16

Obige Werte von  $k/c$  schwanken unregelmäßig um den Mittelwert 0·43 für  $c_m = 0·016$ . Selbst die Abweichungen der äußersten für  $k/c$  gefundenen Größen (0·32 und 0·53) übersteigen nicht die möglichen Versuchsfehler.

### Meta-Nitrozimtsäure.

0·2019 g der von Kahlbaum bezogenen, aus Alkohol umkristallisierten Substanz verbrauchten 7·94  $cm^3$  einer 0·1250-normalen Barytlauge (berechnet 8·37  $cm^3$ ); 0·1660 g der nach Tiemann-Oppermann<sup>1</sup> durch Schütteln der ätherischen Lösung, beziehungsweise Suspension mit Sodalösung und Ausfällen mit Schwefelsäure gereinigten Substanz verbrauchten 6·72  $cm^3$  (berechnet 6·88  $cm^3$ ) obiger Barytlauge. Der Schmelzpunkt des so gereinigten Präparates wurde bei 200 bis 201° (ohne Korrektur für den herausragenden Quecksilberfaden 196 bis 197°)<sup>2</sup> gefunden, die Löslichkeit in Alkohol von 99·97 Gewichtsprozenten bei 25° zu 0·0519 Molen (= 10·0 g) im Liter Lösung.

<sup>1</sup> Berichte d. D. chem. Gesellsch., 13, 2060.

<sup>2</sup> Tiemann-Oppermann (l. c.) geben 196 bis 197° an.

## 1. Versuche mit wasserarmem Alkohol.

Tabelle II.

Nr. 1.

$$c = 0.6645; A = 0.0226; C = 26.36; a = 0.90;$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78534;$$

$$w_o = 0.017; w_m = 0.024.$$

$t$	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ ber. <sup>1</sup>	Differenz	$k$	$k/c$
0.11	0.84	0.86	-0.02	—	—
2.20	0.35	0.37	-0.02	0.190	0.286
2.28	0.41	0.36	+0.05	0.149	0.225
2.70	0.35	0.30	+0.05	0.152	0.228
3.54	0.19	0.21	-0.02	0.190	0.287
4.35	0.12	0.15	-0.03	0.201	0.302
4.65	0.07	0.14	-0.07	0.238	0.359
Mittelwerte...				0.176	0.265

Nr. 2.

$$c = 0.6275; A = 0.0226; C = 24.94; a = 0.90;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.024.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.05	0.96	—	—
0.95	0.61	0.177	0.283
1.07	0.58	0.178	0.284
2.52	0.36	0.158	0.251
4.35	0.16	0.172	0.275
5.05	0.15	0.154	0.245
Mittelwerte...		0.167	0.265

$$k \text{ ber.} = 0.164;$$

$$f^0/0 = +1.8; v = 0.03.$$

<sup>1</sup> Die Wasserkonzentration wurde konstant (=  $w_m$ ) angenommen.

## Nr. 3.

$$c = 0.3337; A = 0.0339; C = 13.24; a = 1.34;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.028.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.10	1.26	—	—
2.72	0.71	0.102	0.305
3.41	0.67	0.089	0.266
5.86	0.36	0.098	0.293
5.92	0.36	0.097	0.290
8.54	0.20	0.097	0.290
10.00	0.12	0.105	0.314
Mittelwerte...		0.097	0.291

$$k \text{ ber.} = 0.096;$$

$$f^0/0 = +1.0; v = 0.03.$$

## Nr. 4.

$$c = 0.3341; A = 0.0339; C = 13.25; a = 1.35;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.028.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.12	1.31	—	—
2.58	0.75	0.098	0.295
2.65	0.73	0.100	0.300
3.41	0.65	0.093	0.277
6.02	0.35	0.097	0.284
8.58	0.21	0.094	0.275
9.95	0.16	0.093	0.272
Mittelwerte...		0.095	0.285

$$k \text{ ber.} = 0.096;$$

$$f^0/0 = -1.1; v = 0.03.$$

## Nr. 5.

$$c = 0.1663; A = 0.0340; C = 6.60; a = 1.35;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.026.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.14	1.37	—	—
2.46	1.05	0.0445	0.267
5.31	0.74	0.0481	0.296
5.40	0.77	0.0452	0.272
8.38	0.57	0.0447	0.269
25.62	0.10	0.0442	0.266
Mittelwerte...		0.0457	0.275

$$k \text{ ber.} = 0.0444;$$

$$f^0/0 = +2.8; v = 0.07.$$

## Nr. 6.

$$c = 0.1659; A = 0.0397; C = 6.58; a = 1.57;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.028.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.15	1.59	—	—
2.58	1.21	0.0443	0.267
3.23	1.18	0.0387	0.234
6.50	0.78	0.0469	0.283
9.86	0.60	0.0425	0.256
25.03	0.14	0.0420	0.253
Mittelwerte...		0.0432	0.260

$$k \text{ ber.} = 0.0440;$$

$$f^0/0 = -1.9; v = 0.05.$$

Ordnet man obige Versuche nach steigenden Salzsäurekonzentrationen, so erhält man:

$c$ .....	0·1659	0·1663	0·3337	0·3341	0·6275	0·6645
$k/c$ .....	0·260	0·275	0·291	0·285	0·265	0·265
$10^3 \cdot w_m$ .....	28	26	28	28	24	24

Die  $k/c$  schwanken unregelmäßig um den Mittelwert 0·274, für  $w_m = 0·026$ . Die Reaktionsgeschwindigkeit ist somit der Chlorwasserstoffkonzentration proportional.

## 2. Versuche mit wasserreicherem Alkohol.

Tabelle III.

$$w_o = 0·632 \text{ bis } 0·637.$$

Nr. 1.

$$c = 0·1660; A = 0·0340; C = 6·58; a = 1·35;$$

$$w_o = 0·637; w_m = 0·646.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0·15	1·36	—	—
12·33	1·08	0·00781	0·0471
15·85	0·97	0·00902	0·0544
20·90	0·87	0·00910	0·0548
37·75	0·59	0·00951	0·0573
59·50	0·39	0·00905	0·0546

$$\text{Mittelwerte... } 0·00912 \quad 0·0549$$

$$k \text{ ber.} = 0·00913;$$

$$f^0_0 = -0·1; v = 0·002.$$

## Nr. 2.

$$c = 0.3348; A = 0.0226; C = 13.28; a = 0.90;$$

$$w_o = 0.637; w_m = 0.645.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.06	0.88	—	—
11.95	0.39	0.0304	0.091
12.02	0.38	0.0311	0.093
15.33	0.29	0.0321	0.096
18.57	0.25	0.0300	0.089
21.75	0.24	0.0264	0.079
37.55	0.10	0.0254	0.076
Mittelwerte...		0.0295	0.088

## Nr. 3.

$$c = 0.6480; A = 0.0224; C = 25.71; a = 0.89;$$

$$w_o = 0.632; w_m = 0.638.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.12	0.89	—	—
2.85	0.53	0.079	0.122
3.32	0.49	0.078	0.120
5.52	0.29	0.088	0.136
5.60	0.29	0.087	0.134
6.25	0.24	0.091	0.140
17.75	-0.01	—	—
Mittelwerte...		0.085	0.130

Tabelle IV.

$$w_o = 1.265 \text{ bis } 1.266.$$

Nr. 1.

$$c = 0.6558; A = 0.0227; C = 26.01; a = 0.90;$$

$$w_o = 1.266; w_m = 1.272.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.06	0.96	—	—
3.15	0.71	0.0327	0.0500
3.50	0.70	0.0312	0.0478
6.18	0.54	0.0359	0.0550
6.27	0.55	0.0341	0.0522
18.38	0.18	0.0380	0.0582
18.50	0.20	0.0353	0.0541
Mittelwerte...		0.0351	0.0537

Nr. 2.

$$c = 0.3345; A = 0.0226; C = 13.26; a = 0.90;$$

$$w_o = 1.265; w_m = 1.271.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.11	0.91	—	—
12.81	0.63	0.0121	0.0361
16.50	0.59	0.0111	0.0331
21.45	0.54	0.0103	0.0308
38.28	0.31	0.0121	0.0361
60.00	0.19	0.0112	0.0336
Mittelwerte...		0.0114	0.0342

## Nr. 3.

$$c = 0.1659; A = 0.0283; C = 6.58; a = 1.12;$$

$$w_o = 1.265; w_m = 1.271.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.08	1.20	—	—
13.00	1.03	0.00280	0.0169
21.72	0.89	0.00459	0.0277
38.35	0.77	0.00422	0.0255
60.40	0.62	0.00425	0.0256
60.47	0.60	0.00448	0.0270
91.10	0.45	0.00435	0.0262
Mittelwerte...		0.00431	0.0260

Die Zahlen zeigen wieder, daß die Veresterungsgeschwindigkeiten rascher als die Salzsäurekonzentrationen ansteigen.

$$w_m = 0.638 \text{ bis } 0.646.$$

$c$ .....	0.1660	0.3348	0.6480
$10^3 \cdot \frac{k}{c}$ .....	54.9	88	130

$$w_m = 1.271 \text{ bis } 1.272.$$

$c$ .....	0.1659	0.3345	0.6558
$10^4 \cdot \frac{k}{c}$ .....	260	342	537

### 3. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt und von der Salzsäurekonzentration.

Die Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit der *m*-Nitrozimtsäure (für Brigg'sche Logarithmen und 25°) lassen sich durch folgende Formel als Funktionen von Wassergehalt und Salzsäurekonzentration darstellen:

$$\frac{1}{k} = 1.398 + \frac{2.768}{c} + \frac{0.04078}{c^2} + \left(13.62 - \frac{16.81}{c} + \frac{5.469}{c^2}\right)w + \left(-28.38 + \frac{32.42}{c} - \frac{3.386}{c^2}\right)w^2.$$

Die Formel gilt für Wassergehalte von  $w = 0.02$  bis  $1.3$  und für HCl-Konzentrationen von  $c = 0.16$  bis  $0.66$ .

Bei den einzelnen Versuchsreihen sind die nach obiger Gleichung berechneten  $k$  nur in jenen Fällen angegeben, wo sie von den gefundenen  $k$  abweichen.

### Para-Nitrozimtsäure.

$0.1542$  g der von Kahlbaum bezogenen Substanz verbrauchten  $5.85$   $cm^3$  einer  $0.1348$  normalen Barytlaug (berechnet  $5.92$ ). Die Substanz zeigte auch den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt. Große Schwierigkeiten bei der Messung der Veresterungsgeschwindigkeit dieser Säure bot ihre sehr geringe Löslichkeit in Alkohol: Im Liter  $99.97$  prozentigen Weingeistes lösen sich bei  $25^\circ$  nur  $0.0050$  Mole  $= 0.9$  g. Wo nichts anderes bemerkt ist, wurden bei den nachstehend angeführten Versuchsreihen je  $10$   $cm^3$  Mischung titriert.

Tabelle V.

Nr. 1.

$$c = 0.1633; A = 0.0049; C = 21.79; a = 0.65;$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78537;$$

$$w_o = 0.022; w_m = 0.023.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.10	0.59	—	—
0.80	0.54	0.101	0.62
15.0	0.11	0.051	0.32
Mittelwerte . . .		0.054	0.33

## Nr. 2.

$$c = 0.6573; A = 0.0037; C = 87.70; a = 0.49;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.23.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.05	0.55	—	—
0.25	0.35	0.58	0.88
0.40	0.33	0.43	0.65
0.55	0.35	0.26	0.40
2.49	0.01	0.68	1.03
2.77	0.04	0.39	0.60

Mittelwerte... 0.40 0.59

## Nr. 3.

$$c = 0.1631; A = 0.0049; C = 21.77; a = 0.65;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.023.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$	$k^1$	$k/c^1$
0.06	0.54	—	—	—	—
1.68	0.43	0.107	0.65	0.061	0.37
3.99	0.29	0.088	0.54	0.069	0.42
4.36	0.30	0.077	0.47	0.059	0.36
5.93	0.22	0.079	0.49	0.066	0.41
6.38	0.19	0.084	0.51	0.072	0.44
Mittelwerte...	0.084	0.51	0.066	0.41	

<sup>1</sup> Von  $t = 0.06$ ,  $a-x = 0.54$  ab gerechnet.

## Nr. 4.

$$c = 0.3283; A = 0.0045; C = 43.80; a = 0.60;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.023.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$	$k^1$	$k/c^1$
0.13	0.41	—	—	—	—
1.37	0.22	0.32	0.96	0.22	0.66
1.48	0.32	0.18	0.56	0.08	0.24
3.85	0.12	0.18	0.55	0.14	0.44
4.76	0.03	0.27	0.83	0.25	0.75
5.78	-0.04	—	—	—	—
Mittelwerte...	0.21	0.65	0.15	0.46	

Nr. 5.<sup>2</sup>

$$c = 0.1055; A = 0.0047; C = 69.98; a = 3.12;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.023.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.07	3.13	—	—
2.86	2.80	0.016 <sub>3</sub>	0.15 <sub>5</sub>
7.29	1.93	0.028 <sub>5</sub>	0.27 <sub>1</sub>
22.50	0.72	0.028 <sub>3</sub>	0.26 <sub>9</sub>
Mittelwerte...	0.027 <sub>3</sub>	0.25 <sub>9</sub>	

<sup>1</sup> Von  $t = 0.13$ ,  $a-x = 0.41$  ab gerechnet.

<sup>2</sup> Es wurden je 50  $cm^3$  Mischung titriert.

## Nr. 6.

$$c = 0.3190; A = 0.0042; C = 42.56; a = 0.56;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.023.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.08	0.44	—	—
1.78	0.28	0.17	0.53
3.47	0.15	0.16	0.52
4.19	0.09	0.19	0.59
4.60	0.09	0.17	0.54
Mittelwerte...		0.17	0.54

## Nr. 7.

$$c = 0.1586; A = 0.0046; C = 21.15; a = 0.61;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.023.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.05	0.66	—	—
2.73	0.42	0.059	0.37
2.80	0.41	0.061	0.39
4.03	0.38	0.051	0.32
4.47	0.34	0.057	0.36
20.50	0.07	0.046	0.29
Mittelwerte...		0.054	0.34

Nr. 8.

$$c = 0.6384; A = 0.0034; C = 85.18; a = 0.46;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.023.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.09	0.41	0.52	0.82
1.12	0.19	0.43	0.67
1.87	0.10	0.35	0.55
2.64	0.01	0.63	0.98
2.81	-0.03	—	—
Mittelwerte...	0.39	0.61	

Nr. 9.<sup>1</sup>

$$c = 0.1625; A = 0.046; C = 19.47; a = 0.55;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.023.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.08	0.58	—	—
1.46	0.49	0.032	0.20
9.45	0.21	0.044	0.27
11.50	0.18	0.042	0.26
Mittelwerte...	0.042	0.26	

---

<sup>1</sup> Je 15 cm<sup>3</sup> Mischung titriert.

Ordnet man obige Versuchsreihen nach steigenden Werten von  $c$ , so erhält man bei einer mittleren Wasserkonzentration von 0·023 Molen im Liter:

$c$  0·1055, 0·1586, 0·1625, 0·1631, 0·1633, 0·3190, 0·3283, 0·6384, 0·6573  
 $k/c$  0·26, 0·34, 0·26, 0·51(0·41), 0·33, 0·54, 0·65(0·46), 0·61, 0·59

Die  $k/c$  scheinen einen Gang in dem Sinne zu zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit rascher als die Salzsäurekonzentration wächst.

Dies wäre mit Rücksicht darauf, daß sich bei der Ortho- und Meta-Nitrozimtsäure ein solcher Gang nicht zeigte, auffallend.<sup>1</sup>

Da indessen wegen der sehr geringen Löslichkeit der  $p$ -Säure ihre  $k$  sehr unsicher sind, so läßt sich nicht mit Sicherheit konstatieren, ob hier tatsächlich eine Abweichung von der Proportionalität mit der HCl-Konzentration vorhanden ist. Das Mittel aus obigen Werten für  $k/c$  wäre 0·45.

### Vergleich der Nitrozimtsäuren untereinander und mit früher untersuchten Säuren.

Bei einem Vergleiche der Konstanten der drei Nitrozimtsäuren zeigt sich die auffallende Erscheinung, daß der Ortho-Nitrozimtsäure vielleicht die höchste Konstante — jedenfalls eine höhere als der Metasäure — zukommt. Für  $\frac{1}{6}$  normale<sup>2</sup> Salzsäure und einen mittleren Wassergehalt von zirka 0·02 Molen im Liter verhalten sich die  $k$ -Werte der  $o$ -,  $m$ - und  $p$ -Säure wie 1 : 0·64 : 0·84.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Doch konnte z. B. auch bei den Pyridincarbonensäuren — der Picolin-säure einerseits, der Nicotin- und Isonicotinsäure andererseits — ein solcher Unterschied konstatiert werden.

<sup>2</sup> Es wurde diese Salzsäurekonzentration gewählt, weil hier für die  $p$ -Säure die meisten und relativ sichersten Bestimmungen vorlagen.

<sup>3</sup> Nur die Versuche mit zirka  $\frac{1}{6}$  normaler HCl wurden bei der  $p$ -Säure einbezogen; bezieht man — unter der Annahme, daß die Abweichung von der Proportionalität auf Versuchsfehlern beruht — alle Versuche ein, so erhält man statt 0·84 1·05.

Im Gegensatz zur Benzoesäure wirkt der Eintritt der Nitrogruppe in die Zimtsäure nicht mehr verzögernd auf die Veresterungsgeschwindigkeit, sondern beschleunigend, wie die folgende Zusammenstellung der Konstanten der Meta-Nitrozimtsäure — bezogen auf die der Zimtsäure als Einheit — bei verschiedenen Wasser- und Salzsäurekonzentrationen lehrt.

	$c = 0.1667$	$c = 0.3333$	$c = 0.6667$
$w$	$k$	$k$	$k$
0.052	1.24	1.44	1.41
0.720	1.38	1.58	1.66
1.333	1.40	1.49	1.54

Auch für die Meta-Nitrozimtsäure gelten angenähert die gleichen Regelmäßigkeiten wie für die früher untersuchten Säuren. Ich führe hier wieder nur die für Punkt 1<sup>1</sup> und 2 geltenden Faktoren an.

1. 0.209, 0.104; 0.278, 0.114; 0.450, 0.197.
2. 3.12, 9.55; 2.58, 8.41.

### Zusammenfassung.

Es werden die Veresterungsgeschwindigkeiten der *o*-, *m*- und *p*-Nitrozimtsäure in wasserarmem Alkohol gemessen und die der beiden zuerst genannten Säuren der HCl-Konzentration proportional, die der *p*-Säure aber rascher anwachsend gefunden; doch besteht bezüglich dieses Punktes wegen der Unsicherheit der Konstanten der letzteren Säure noch einiger Zweifel.

Es wird die Veresterungsgeschwindigkeit der *m*-Nitrozimtsäure auch in wasserreicherem Alkohol gemessen und ihre Konstante durch eine Formel als Funktion vom Wassergehalte des Alkohols und der Salzsäurekonzentration dargestellt.

<sup>1</sup> Vergl. Monatshefte für Chemie, 27, 1037 (1906).

Die *m*-Nitrozimtsäure verestert am langsamsten, die *o*-Nitrozimtsäure wahrscheinlich am raschesten.

Die Nitrogruppe wirkt bei Eintritt in den Benzolkern der Zimtsäure beschleunigend auf die Veresterungsgeschwindigkeit.

Es werden die Löslichkeit der *o*-, *m*- und *p*-Nitrozimtsäure bei 25° in 99·97prozentigem Alkohol gemessen.

---